

## Thermodynamique – correction des questions

\*↪<sub>1</sub> Compléter les exemples.

- ▶ Les grandeurs intensives :  $p, T$  ; toute grandeur massique :  $h, u, s$  ; toute grandeur molaire :  $U_m, H_m$ .
- ▶ Les grandeurs extensives, proportionnelles à la taille du système : volume  $V$ , nombre de moles  $n$ , masse  $m$ , énergie interne  $U$ , enthalpie  $H$ , entropie  $S$ .
- ▶ Les grandeurs qui ne sont ni l'un ni l'autre. Exemples : on peut penser à  $V^2, n \times V, \dots$

\*↪<sub>2</sub> On suppose que l'on connaît  $T$  et  $p$  pour un gaz parfait. Donner  $\rho(T, p)$ .

On a  $p = \frac{nRT}{V}$ , et  $\frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{\rho}{M}$  avec  $M$  la masse molaire.

D'où  $\rho(p, T) = \frac{Mp}{RT}$ .

\*↪<sub>3</sub> Rappeler les unités de  $p, V, n$  et  $T$ . Quelle est l'unité du produit  $pV$  ? Retrouver l'unité de la constante  $R$ .

- Dans le système SI,  $p$  est en pascal,  $V$  en  $\text{m}^3$ ,  $n$  en mole,  $T$  en kelvin.

- Le produit  $pV$  est en  $\text{Pa} \cdot \text{m}^3$ , ce qui peut aussi s'écrire  $\text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^3 = \text{N} \cdot \text{m} = \text{J}$  car des newtons par des mètres donnent une énergie (cf par exemple le travail d'une force  $W = \text{force} \times \text{déplacement}$ ).

*Conclusion :  $pV$  est en joules.*

- Ceci permet enfin de trouver l'unité de la constante des gaz parfaits  $R$ . On utilise la loi des gaz parfaits écrite comme  $R = pV/(nT)$ . On retrouve donc l'unité habituelle de  $R$  : des  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

\*↪<sub>4</sub> Calculer le volume occupé par une mole de gaz parfait sous 1 bar à 25°C. (on doit trouver 25 L)

On utilise la loi des gaz parfaits, qui donne  $V = nRT/p$ . Avec  $p = 10^5 \text{ Pa}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $n = 1 \text{ mol}$ ,  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , on trouve  $V = 25 \text{ L}$ .

↪<sub>5</sub> À partir de ceci et de la formule  $\langle e_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ , démontrer l'expression de l'énergie interne en fonction de  $T$  pour  $n$  moles de gaz parfait monoatomique. On utilisera le fait que  $R = N_A k_B$ .

Comme dit dans le texte, pour un gaz monoatomique on a  $E_{\text{vib}} = 0$  et  $E_{\text{rot}} = 0$ . Pour un gaz parfait il n'y a pas d'énergie d'interaction entre les constituants donc  $E_{\text{p,int}} = 0$ . Il reste donc  $U = E_{\text{cin}}$ .

D'autre part, l'énergie cinétique totale du gaz est égale au nombre d'atomes multiplié par l'énergie cinétique moyenne d'un seul atome :

$$E_{\text{cin}} = N \times \langle e_c \rangle. \quad (1)$$

Le nombre d'atomes est égal à :  $N = N_A \times n$ , avec  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $n$  le nombre de moles. On a donc

$$\begin{aligned} U = E_{\text{cin}} &= n \times N_A \times \langle e_c \rangle \\ &= n \times N_A \times \frac{3}{2} k_B T \\ &= n \times \frac{3}{2} RT, \end{aligned} \quad (2)$$

car on a l'égalité  $N_A k_B = R$ .

On a donc finalement :

$$U = \frac{3}{2} nRT. \quad (3)$$

On remarque que  $U/n = u_m$  ne dépend que de  $T$ .

---

\* $\rightsquigarrow_6$  Pour le cas monoatomique on rappelle que  $U = \frac{3}{2}nRT$ . Donner alors l'expression de  $C_V$  pour un gaz parfait monoatomique en fonction de  $n$  et de  $R$ . Donner également l'expression de la capacité thermique molaire  $C_{Vm} = C_V/n$ .

On a :

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU(T)}{dT} = \frac{d}{dT} \left( \frac{3}{2}nRT \right) = \frac{3}{2}nR. \quad (4)$$

Et  $C_{Vm} = \frac{C_V}{n} = \frac{3}{2}R$ .

---

$\rightsquigarrow_7$  Quelle est l'unité de  $\chi_T$  ?

D'après sa définition,  $\chi_T$  est en  $\text{Pa}^{-1}$ .

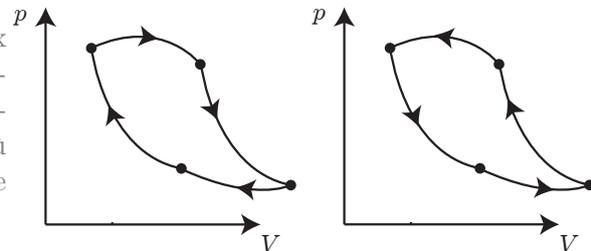
---

$\rightsquigarrow_8$  Pour l'eau liquide à température et pression ambiante, on trouve  $\chi_T = 5 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ . Ceci signifie que si  $P$  augmente de  $dp = 1 \text{ bar}$ , alors le volume varie de  $\frac{dV}{V} = -\chi_T dp$ .

Pour faire l'application numérique il faut bien mettre  $p$  en pascals, et on trouve  $\frac{dV}{V} = -5 \times 10^{-5}$ , donc le volume diminue d'une proportion très faible.

---

$\rightsquigarrow_9$  On considère un fluide qui effectue un des deux cycles ci-contre. On est à chaque fois dans l'hypothèse où  $p = p_{\text{ext}}$  tout au long de la transformation. Lequel des diagramme représente un cycle où le fluide reçoit du travail (cycle récepteur) ? et cède du travail (cycle moteur) ?



Dans le cas où  $p = p_{\text{ext}}$ , on peut écrire le travail reçu par le système comme

$$W_{\text{reçu}} = - \int p_{\text{ext}} dV = - \int p dV. \quad (5)$$

Si une courbe dans le diagramme  $p$ - $V$  est parcourue de gauche à droite, alors  $\int p dV$  est l'aire sous la courbe et est positif.

Si une courbe dans le diagramme  $p$ - $V$  est parcourue de droite à gauche, alors  $\int p dV$  est l'aire sous la courbe et est négatif.

Sur le schéma de gauche, l'aire sous la courbe lors du parcours de gauche à droite est supérieure à l'aire sous la courbe lors du parcours de droite à gauche. C'est donc qu'une fois intégré sur tout le cycle, alors  $\int p dV$  est positif.

Comme  $W_{\text{reçu}}$  est l'opposé de cette quantité, il est négatif, et c'est donc que le système fournit en fait du travail (c'est un cycle moteur).

À l'inverse, le schéma de droite correspond à un cycle récepteur avec  $W_{\text{reçu}} > 0$ .

---

$\rightsquigarrow_{10}$  On considère un cylindre vertical fermé par un piston mobile de surface  $S$ . On place une masse  $M$  d'un seul coup sur le piston. Après un certain temps, le piston est à nouveau immobile (mais il est plus bas qu'avant, le volume ayant diminué de  $\Delta V$ ). La pression extérieure est notée  $p_0$ .

De quoi peut-on qualifier la transformation (monotherme, isotherme, isobare, monobare, ...) ? Donner l'expression du travail des forces de pression entre l'état initial A et l'état final B.

Tout au long de la transformation, la force totale exercée sur le piston est  $p_0 S + Mg$  (avec  $S$  la surface du piston). La pression totale exercée sur le piston est donc égale à  $p_{\text{ext}} = p_0 + \frac{Mg}{S}$ . Elle est constante tout au long de la transformation, donc la transformation est monobare.

Le travail des forces de pression est :

$$W = - \int_A^B p_{\text{ext}} dV = -p_{\text{ext}} \int_A^B dV = -(p_0 + \frac{Mg}{S})(V_B - V_A). \quad (6)$$

---

↪<sub>11</sub> Attribuer un type de transfert thermique à chacune des situations suivantes :

(a) Je me réchauffe derrière la vitre de ma cheminée. → rayonnement

(b) La fourchette que j'ai laissé dans la casserole d'eau bouillante est maintenant chaude de bout en bout. → conduction

(c) L'air au dessus d'un radiateur est chaud a un mouvement ascendant. → convection

---

↪<sub>12</sub> On considère 2 L de dioxygène, que l'on fait passer de  $T = 10^\circ\text{C}$  à  $60^\circ\text{C}$  sous une pression de 1 bar. Donner l'expression de la variation d'enthalpie du gaz en supposant qu'il est parfait (on ne fera pas l'application numérique).

Pour un gaz parfait, on peut utiliser  $\Delta H = C_p \Delta T = n \times \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \Delta T$ .

Pour connaître le nombre de moles, il faudrait également préciser la pression, puisqu'on a  $n = pV/(RT)$  avec ici  $V = 2 \text{ L}$  et  $T = 10^\circ\text{C}$ .

---

↪<sub>13</sub> On considère 2 L d'eau, que l'on fait passer de  $T = 10^\circ\text{C}$  à  $60^\circ\text{C}$ . Calculer la variation d'enthalpie du liquide. On donne  $c_p = 4.2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Pour une phase condensée, on peut utiliser l'expression  $\Delta H = C_p \Delta T$ . Le  $c_p$  donné dans l'énoncé est massique, donc il faut multiplier par la masse :

$$\Delta H = mc_p \Delta T = 4.1 \times 10^4 \text{ J.} \quad (7)$$